

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Yoshiki SUGETA et al.

Serial No. NEW

: **Attn: APPLICATION BRANCH**

Filed June 24, 2003

: Attorney Docket No. 2003\_0868A

OVER-COATING AGENT FOR  
FORMING FINE PATTERNS AND A  
METHOD OF FORMING FINE  
PATTERNS USING SUCH AGENT

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975

Sir:

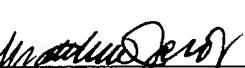
Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-183541, filed June 24, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yoshiki SUGETA et al.

By

  
Matthew Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/jmj

Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
June 24, 2003

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 6月24日

出願番号

Application Number: 特願2002-183541

[ ST.10/C ]:

[JP2002-183541]

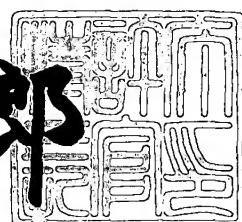
出願人

Applicant(s): 東京応化工業株式会社

2003年 5月23日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3037934

【書類名】 特許願

【整理番号】 T01-02009

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 菅田 祥樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 金子 文武

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 立川 俊和

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 横田 晃

【代理人】

【識別番号】 100098800

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 洋子

【電話番号】 03-3669-0511

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056410

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【フルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホトレジストパターンを有する基板上に被覆され、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間隔を狭小せしめて微細パターンを形成するために使用される被覆形成剤であって、水溶性ポリマーと水溶性フッ素化合物を含有することを特徴とするパターン微細化用被覆形成剤。

【請求項2】 水溶性フッ素化合物がフルオロアルキルアルコール類、およびフルオロアルキルカルボン酸類の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。

【請求項3】 水溶性フッ素化合物が炭素原子数6以下のフルオロアルキルアルコール類の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項2記載のパターン微細化用被覆形成剤。

【請求項4】 水溶性フッ素化合物を、被覆形成剤（固体分）中に0.1～30質量%含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン微細化用被覆形成剤。

【請求項5】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、およびナイロン系重合体の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン微細化用被覆形成剤。

【請求項6】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、およびアクリル系重合体から選ばれる少なくとも1種である、請求項5記載のパターン微細化用被覆形成剤。

【請求項7】 被覆形成剤が濃度3～50質量%の水溶液である、請求項1～6のいずれか1項に記載のパターン微細化用被覆形成剤。

【請求項8】 ホトレジストパターンを有する基板上に、請求項1～7のいずれかに記載のパターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該被覆

形成剤を熱収縮させ、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法。

【請求項9】 热処理を、基板上のホトレジストパターンに热流动を起させない温度で加熱して行う、請求項8記載の微細パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はホトリソグラフィ技術分野におけるパターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応し得るパターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイス、液晶デバイス等の電子部品の製造においては、基板にエッチングなどの処理を施すに際し、活性放射線に感応するいわゆる感放射線ホトレジストを用いて基板上に被膜（ホトレジスト層）を設け、次いでこれを活性放射線で選択的に照射して露光し、現像処理を行って、ホトレジスト層を選択的に溶解除去して基板上に画像パターン（ホトレジストパターン）を形成し、これを保護層（マスクパターン）として基板にホールパターン、トレンチパターン等のコンタクト用パターンなどの各種パターンを形成するホトリソグラフィー技術が用いられている。

【0003】

近年、半導体デバイスの集積化、微小化の傾向が高まり、これらパターンの形成についても微細化が進み、現在パターン幅0.20μm以下の超微細加工が要求されており、マスクパターン形成に用いられる活性光線も、KrF、ArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光や、電子線などの短波長の照射光が利用され、マスクパターン形成材料としてのホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの研究・開発が行われている。

## 【0004】

このようなホトレジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、ホトレジスト材料のもつ解像度の限界を超える技術の研究・開発が行われている。

## 【0005】

例えば、特開平5-166717号公報では、基板上に塗布したパターン形成用レジストに抜きパターンを形成した後、該パターン形成用レジストとミキシングするミキシング生成用レジストを基板全面に塗布した後、ベークして、ミキシング層をパターン形成用レジスト側壁～表面に形成し、前記ミキシング生成用レジストの非ミキシング部分を除去して、上記ミキシング層寸法分の微細化を図った抜きパターン形成方法が開示されている。また特開平5-241348号公報では、酸発生剤を含有するレジストパターンを形成した基板上に、酸の存在下で不溶化する樹脂を被着した後、熱処理し、前記樹脂にレジストから酸を拡散させて樹脂とレジストパターン界面付近に一定厚さのレジストを形成した後、現像して、酸の拡散がされていない樹脂部分を除去することにより、上記一定の厚さ寸法分の微細化を図ったパターン形成方法が開示されている。

## 【0006】

しかしながらこれらの方は、レジストパターン側壁に形成される層の厚さのコントロールが難しく、ウェーハ面内の熱依存性が十数nm/°C程度と大きく、現在の半導体デバイスの製造で用いられる加熱装置ではウェーハ面内を均一に保つことが非常に困難であり、パターン寸法のバラツキの発生が顕著にみられるという問題がある。

## 【0007】

一方、レジストパターンを熱処理等で流動化させパターン寸法を微細化する方法も知られている。例えば特開平1-307228号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、熱処理を行って、レジストパターンの断面形状を変形させることにより、微細なパターンを形成する方法が開示されている。また特開平4-364021号公報では、レジストパターンを形成した後、加熱し、レジストの流動化によりそのパターン寸法を変化させて微細なパターンを形成する方

法が開示されている。

【0008】

これらの方法は、ウェーハ面内の熱依存性は数  $n\text{m}/^{\circ}\text{C}$  程度であり、この点での問題点は少ないものの、熱処理によるレジストの変形・流動のコントロールが困難なため、ウェーハ面内で均一なレジストパターンを設けることが難しいという問題がある。

【0009】

上記方法をさらに発展させた方法として、例えば特開平7-45510号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、基板上に前記レジストパターンの熱流動しすぎを防止するためのストップとしての樹脂を形成し、次いで熱処理し、レジストを流動化させてパターン寸法を変化させた後、樹脂を除去して微細なパターンを形成する方法が開示されている。そして上記樹脂として、水溶性樹脂、具体的にはポリビニルアルコールを用いているが、ポリビニルアルコールは、水に対する溶解性が不十分なため、水洗で完全に除去することが難しく、良好なプロファイルのパターンの形成が難しく、また経時安定性の面でも必ずしも満足し得るものとはいえないことに加え、塗布性が良好でない等の問題があり、実用化に至っていない。

【0010】

さらに現在、ホトレジストパターンを有する基板上に被覆材料を塗布する際、気泡（発泡。マイクロフォーム）発生という問題があり、これがディフェクトと呼ばれるパターン欠陥の発生に関係しているといわれることから、このような問題点も併せて解決し得る被覆用材料が要求されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術の不具合を解消しようとするものであり、特に被覆形成剤を用いたパターンの微細化において、発泡、ディフェクトを低減化し、塗布性、レベリング性に優れ、良好なプロファイルおよび現在の半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができる被覆形成剤、およびこれを用いた微細パターン形成方法を提供することを目的とするものである。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上に被覆され、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間隔を狭小せしめて微細パターンを形成するために使用される被覆形成剤であって、水溶性ポリマーと水溶性フッ素化合物を含有することを特徴とするパターン微細化用被覆形成剤を提供する。

## 【0013】

上記において、水溶性フッ素化合物として、フルオロアルキルアルコール類、およびフルオロアルキルカルボン酸類の中から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

## 【0014】

また本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上に、上記パターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記被覆形成剤を除去する工程を含む、微細パターンの形成方法を提供する。

## 【0015】

上記において、熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱して行うのが好ましい。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

## 【0017】

本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、基板上に設けられたホトレジストパターン（マスクパターン）の間に画定された、ホールパターン、トレンチパターンなどに代表されるパターンを被覆するためのものであって、加熱による該被覆形成剤の熱収縮作用によってホトレジストパターンを幅広・広大ならしめ、これにより上記ホトレジストパターン間に画定されるホールパターン、トレンチパターンなどのパターンの広さ、幅を狭小ならしめた後、当該被覆を完全に除去して

、微小なパターンを形成するのに用いられるものである。

【0018】

かかる本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、水溶性ポリマーと水溶性フッ素化合物を含有する。

【0019】

上記水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体などが好ましく用いられる。

【0020】

アクリル系重合体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

【0021】

ビニル系重合体としては、例えば、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニル等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

【0022】

セルロース系誘導体としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネット、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロール、セルロールアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

## 【0023】

アルキレングリコール系重合体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の付加重合体または付加共重合体などが挙げられる。

## 【0024】

尿素系重合体としては、例えば、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素等を構成成分とするものが挙げられる。

## 【0025】

メラミン系重合体としては、例えば、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミン等を構成成分とするものが挙げられる。

## 【0026】

さらに、エポキシ系重合体、ナイロン系重合体などの中で水溶性のものも用いきくことができる。

## 【0027】

中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特には、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体が最も好ましい。さらには、アクリル系重合体と、アクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつつ、ホトレジストパターン間隔の収縮効率を高くすることができるという点から好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。

## 【0028】

水溶性ポリマーは、共重合体として用いた場合、構成成分の配合比は特に限定されるものでないが、特に経時安定性を重視するなら、アクリル系重合体の配合比を、それ以外の他の構成重合体よりも多くすることが好ましい。なお、経時安定性の向上は、アクリル系重合体を上記のように過多に配合する以外に、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物を添加することにより解決することも可能である。

## 【0029】

上記水溶性フッ素化合物としては、特に限定されるものでないが、上記水溶性ポリマーに添加した際、溶解性が高く、懸濁を発生せず、ポリマー成分に対する相溶性がある、等の特性が必要である。このような特性を満たす水溶性フッ素化合物を用いることにより、レベリング性（被覆剤の広がり度合い）を向上させることができる。ただしこのレベリング性は、界面活性剤の添加による接触角の引き下げにより達成することも可能であるが、界面活性剤添加量を過剰にした場合、ある一定以上の塗布向上性が認められないばかりか、過剰量とすることにより、塗布した際に、塗布条件によっては被覆膜上に気泡（マイクロフォーム）が発生し、ディフェクトの原因となり得るという問題がある。本発明における水溶性フッ素化合物の添加は、そのような発泡を抑制しつつ、接触角を下げ、レベリング性を向上させることができる。本発明では将来の大口径基板にも対応可能な程度に極めて優れたレベリング性が得られる。

#### 【0030】

かかる水溶性フッ素化合物としては、フルオロアルキルアルコール類、フルオロアルキルカルボン酸類等が好ましく用いられる。フルオロアルキルアルコール類としては、2-フルオロ-1-エタノール、2, 2-ジフルオロ-1-エタノール、トリフルオロエタノール、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロアミルアルコール等が例示される。フルオロアルキルカルボン酸類としては、トリフルオロ酢酸などが例示される。ただし、これら例示に限定されるものではなく、水溶性を有するフッ素化物であって、本発明効果を奏するものであれば限定されない。本発明では特に炭素原子数6以下のフルオロアルキルアルコール類が好ましく用いられる。中でも入手しやすさ等の点からトリフルオロエタノールが特に好ましい。

#### 【0031】

水溶性フッ素化合物の配合量は、被覆形成剤（固形分）に対して0. 1～30質量%程度とするのが好ましく、特には0. 1～15質量%程度である。上記配合量範囲未満では、塗布条件によっては塗布性の悪化に起因する、面内均一性の低下に伴うパターンの収縮率のバラツキが生じるおそれがある。また上記配合量より過剰量配合した場合、配合量に見合うレベリング性の向上は望めない。

## 【0032】

本発明のパターン微細化用被覆形成剤には、不純物発生防止、pH調整等の点から、所望により、さらに水溶性アミンを配合してもよい。

## 【0033】

かかる水溶性アミンとしては、25°Cの水溶液におけるpKa（酸解離定数）が7.5～13のアミン類が挙げられる。具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N,N-ジジメチルエタノールアミン、N,N-ジジエチルエタノールアミン、N,N-ジジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N,N-ジジエチルエチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、沸点140°C以上(760mmHg)のものが好ましく、例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましく用いられる。

## 【0034】

水溶性アミンを配合する場合、被覆形成剤（固体分）に対して0.1～30質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特には2～15質量%程度である。0.1質量%未満では経時による液の劣化が生じるおそれがあり、一方、30質量%超ではホトレジストパターンの形状悪化を生じるおそれがある。

## 【0035】

また本発明のパターン微細化用被覆形成剤には、ホトレジストパターン寸法の

微細化、ディフェクトの発生抑制などの点から、所望により、さらに非アミン系水溶性有機溶媒を配合してもよい。

## 【0036】

かかる非アミン系水溶性有機溶媒としては、水と混和性のある非アミン系有機溶媒であればよく、例えばジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体が挙げられる。中でも、ホトレジストパターン寸法の微細化、ディフェクト発生抑制の点から多価アルコール類およびその誘導体が好ましく、特にはグリセリンが好ましく用いられる。非アミン系水溶性有機溶媒は1種または2種以上を用いることができる。

## 【0037】

非アミン系水溶性有機溶媒を配合する場合、水溶性ポリマーに対して0. 1～30質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特には0. 5～15質量%程度である。上記配合量が0. 1質量%未満ではディフェクト低減効果が低くなりが

ちであり、一方、30質量%超ではホトレジストパターンとの間でミキシング層を形成しがちとなり、好ましくない。

## 【0038】

被覆形成剤にはさらに、塗布均一性、面内均一性等の点から、所望により、界面活性剤を配合することができるが、本発明では、その添加量は被覆形成剤（固形分）に対して10質量%程度以下に抑えるのが好ましい。

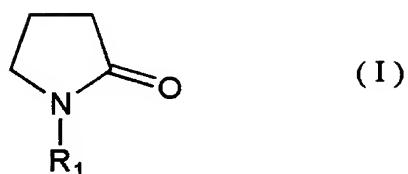
## 【0039】

界面活性剤としては、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤などが挙げられる。

## 【0040】

N-アルキルピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式(I)

## 【0041】



## 【0042】

(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数6以上のアルキル基を示す)  
で表されるものが好ましい。

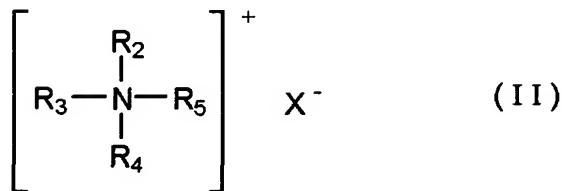
## 【0043】

かかるN-アルキルピロリドン系界面活性剤として、具体的には、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン（「SURFADONE LP100」；I S P社製）が好ましく用いられる。

【0044】

第4級アンモニウム系界面活性剤としては、下記一般式 (II)

【0045】



【0046】

[式中、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ はそれぞれ独立にアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し（ただし、そのうちの少なくとも1つは炭素原子数6以上のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す）； $\text{X}^-$ は水酸化物イオンまたはハロゲンイオンを示す]

で表されるものが好ましい。

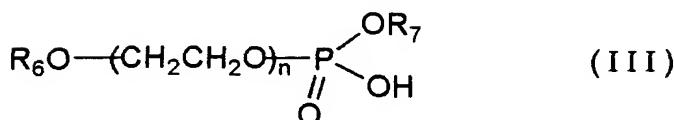
【0047】

かかる第4級アンモニウム系界面活性剤として、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

【0048】

ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、下記一般式 (II I)

【0049】



【0050】

(式中、R<sub>6</sub>は炭素原子数1～10のアルキル基またはアルキルアリル基を示し；R<sub>7</sub>は水素原子または(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)R<sub>6</sub>（ここでR<sub>6</sub>は上記で定義したとおり）を示し；nは1～20の整数を示す)  
で示されるものが好ましい。

## 【0051】

かかるポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、具体的には「プライサーフA212E」、「プライサーフA210G」（以上、いずれも第一工業製薬（株）製）等として市販されているものを好適に用いることができる。

## 【0052】

本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、3～50質量%濃度の水溶液として用いるのが好ましく、5～30質量%濃度の水溶液として用いるのが特に好ましい。濃度が3質量%未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量%超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

## 【0053】

なお、本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

## 【0054】

本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、ホトレジスト材料のもつ解像度の限界を超えるほどに解像性を向上させる効果を奏し、また基板面内におけるパターンのバラツキを是正して面内均一性を得ることができ、さらに、蛍光光の基板からの反射光等に起因するパターン形状の乱れ（ラフネス）を是正してプロファイルの良好なパターンを形成することができる。さらに、ディフェクト発生を抑制することができる効果を奏する。

## 【0055】

本発明に係る微細パターン形成方法は、ホトレジストパターンを有する基板上に、上記のパターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、その熱収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記被覆形成剤を除去する工程を含む。

## 【0056】

ホトレジストパターンを有する基板の作製は、特に限定されるものでなく、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造において用いられる常法により行うことができる。例えば、シリコンウェーハ等の基板上に、化学增幅型等のホトレジスト用組成物を、スピナーなどで塗布、乾燥してホトレジスト層を形成した後、縮小投影露光装置などにより、紫外線、d e e p - U V、エキシマレーザー光などの活性光線を、所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画した後、加熱し、次いでこれを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することによって、基板上にホトレジストパターンを形成することができる。

## 【0057】

なお、ホトレジストパターンの材料となるホトレジスト用組成物としては、特に限定されるものではなく、i、g線用ホトレジスト組成物、K r F、A r F、F<sub>2</sub>等のエキシマレーザー用ホトレジスト組成物、さらにはE B(電子線)用ホトレジスト組成物等、広く一般的に用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

## 【0058】

## a. 被覆形成剤塗布工程

次いで、このようなマスクパターンとしてのホトレジストパターンを有する基板上全面に亘って、パターン微細化用被覆形成剤を塗布し被覆する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、80～100℃の温度で30～90秒間、基板にプリベークを施してもよい。

## 【0059】

被覆方法は従来の熱フロープロセスにおいて通常行われていた方法に従って行うことができる。すなわち、例えばスピナー等により、上記パターン微細化用被覆形成剤の水溶液を基板上に塗布する。

【0060】

b. 热処理(热収縮)工程

次いで熱処理を行って、被覆形成剤からなる塗膜を熱収縮させる。この塗膜の熱収縮力の影響を受けて、該塗膜に接するホトレジストパターンの寸法が、塗膜の熱収縮相当分大きくなり、ホトレジストパターンが幅広・広大となり、ホトレジストパターン間の間隔が狭められる。このホトレジストパターン間の間隔は、すなわち、最終的に得られるパターンの径や幅を規定することから、これによりホールパターンの径やトレンチパターンの幅を狭小化、幅狭化させることができ、パターンの微細化を行うことができる。

【0061】

加熱温度は、被覆形成剤からなる塗膜の熱収縮を起こし得る温度であって、パターンの微細化を行うに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱するのが好ましい。ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度とは、被覆形成剤からなる塗膜の形成がされてなく、ホトレジストパターンだけを形成した基板を加熱した場合、該ホトレジストパターンの寸法変化を生じない温度をいう。このような温度での加熱処理により、プロファイルの良好な微細パターンの形成をより一層効果的に行うことができ、また特にウェーハ面内におけるデューティ(Duty)比、すなわちウェーハ面内におけるパターン間隔に対する依存性を小さくすることができる等の点において極めて効果的である。

【0062】

本発明では、ホトレジスト材料よりも低い軟化点をもつ被覆形成剤材料が好ましく用いられる。

【0063】

現在のホトリソグラフィー技術において用いられる種々のホトレジスト組成物の軟化点を考慮すると、好ましい加熱処理は通常、80～160℃程度の温度範

囲で、ただしホトレジストが熱流動を起さない温度で、30～90秒間程度行われる。

【0064】

c. 被覆形成剤除去工程

この後、パターン上に残留する被覆形成剤からなる塗膜は、水系溶剤、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより除去する。なお、水除去に先立ち、所望によりアルカリ水溶液（例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリンなど）でリーン処理をしてもよい。本発明に係る被覆形成剤は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびホトレジストパターンから完全に除去することができる。

【0065】

そして基板上に、幅広・広大となったホトレジストパターンの間に画定された、微小化されたパターンを有する基板が得られる。

【0066】

本発明により得られる微細パターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりもより微細なパターンサイズを有するとともに、良好なプロファイルを有し、所要の要求特性を十分に満足し得る物性を備えたものである。

【0067】

なお、上記a.～c. 工程を複数回、繰返して行ってもよい。このようにa.～c. 工程を複数回繰返すことにより、ホトレジストパターン（マスクパターン）を徐々に幅広・広大とすることができます。また被覆形成剤として、水溶性ポリマー、水溶性フッ素化合物を含有したものを用いることにより、複数回の水洗除去作業においても、その都度完全に被覆形成剤を除去することができることから、厚膜のホトレジストパターンを有する基板を用いた場合でも、パターン崩れや変形を生じることなく、良好なプロファイルの微細パターンを形成することができる。

【0068】

本発明が適用される技術分野としては、半導体分野に限らず、広く液晶表示素子、磁気ヘッド製造、さらにはマイクロレンズ製造等に用いることが可能である。

る。

## 【0069】

## 【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

## 【0070】

## （実施例1）

基板上にポジ型ホトレジストである「T D U R - P 0 3 6 P M」（東京応化工業（株）製）を回転塗布し、80°Cで90秒間ベーク処理し、膜厚0.48 μmのホトレジスト層を形成した。

## 【0071】

該ホトレジスト層に対して、K r F エキシマレーザー露光装置（「F P A - 3 0 0 0 E X 3」；キャノン（株）製）を用いて露光処理し、120°Cにて90秒間加熱処理を施し、2.38質量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、直径180 nm（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が180 nm。初期ホール寸法）のホールパターンを形成した。

## 【0072】

次に、このホールパターン上に、表1に示す組成の被覆形成剤を塗布し、116°Cで60秒間加熱処理を行った。続いて23°Cで純水を用いて被覆形成剤を除去した。このときのホールパターンの直径をそれぞれ測定した。また下記評価基準により消泡状況、ディフェクト、レベリング性の評価を行った。

## 【0073】

## 〔消泡状況〕

被覆形成剤の水溶液を30ccのサンプル瓶に入れ、該サンプル瓶を10秒間程度手で振った後、静置して、その消泡状況を目視により観察し、下記の評価基準により評価した。

(評価基準)

- A : 10分間経過後に完全に消泡した
- B : 2時間経過後に完全に消泡した
- C : 24時間経過後も消泡しなかった

【0074】

[ディフェクト]

ホールパターンを形成した基板のディフェクトの状況をKLA (KLAテンコール社製)により観察し、下記の評価基準により評価した。

(評価基準)

- A : ディフェクトの発生はみられなかった
- B : ディフェクトがわずかに発生したが、プロセスの改良で十分に対応し得るものであった
- C : ディフェクトの発生がみられ、デバイスの製造に支障をきたすものであった

【0075】

[レベリング性]

レベリング性（被覆形成剤の広がり度合い）について、SEM（走査型電子顕微鏡）にて観察し、下記の評価基準により評価した。

(評価基準)

- S : 将来的な基板の大口径化にも十分に対応し得るほどレベリング性に優るものであった
- A : 現状の基板サイズでは対応し得るレベリング性であったが、将来の大口径化基板では、さらにプロセスでの改良が必要とされる可能性が高い

【0076】

【表1】

		被覆形成剤(質量%)				
	水溶性ポリマー	水溶性フッ素化合物	水溶性アミン	非アミン系水溶性有機溶媒	界面活性剤	水
実施例1	PAA+PVP (2:1) (6.93)	トリフルオロエタノール (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH) (1.0)	—	—	「プライサーA210G」 (0.07)	(残部)
実施例2	PAA+PVP (2:1) (6.36)	トリフルオロエタノール (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH) (1.0)	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> トリエタノールアミン (0.57)	—	「プライサーA210G」 (0.07)	(残部)
実施例3	PAA+PVP (2:1) (6.19)	トリフルオロエタノール (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH) (1.0)	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> トリエタノールアミン (0.56)	グリセリン (0.19)	「プライサーA210G」 (0.06)	(残部)
比較例1	PAA+PVP (2:1) (6.36)	—	—	—	「プライサーA210G」 (0.07)	(残部)
比較例2	PAA+PVP (2:1) (6.19)	—	—	グリセリン (0.19)	「プライサーA210G」 (0.06)	(残部)
比較例3	PAA+PVP (2:1) (6.30)	—	—	—	「プライサーA210G」 (0.70)	(残部)

## 【0077】

表1中、PAA+PVP(2:1)は、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー(アクリル酸:ビニルピロリドン=2:1(重合比))を示す。「プライサーA210G」(第一工業製薬(株))は、ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤である。

## 【0078】

【表2】

	初期ホール寸法 (nm)	処理後ホール寸法 (nm)	消泡状況	ディフェクト	レベリング性
実施例 1	180.0	160.5	A	A	S
実施例 2	180.0	160.3	A	A	S
実施例 3	180.0	157.5	A	A	S
比較例 1	180.0	160.1	B	B	A
比較例 2	180.0	157.3	B	B	A
比較例 3	180.0	160.7	C	C	A

## 【0079】

## 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、ホトレジストパターン（マスクパターン）を有する基板上に被覆形成剤（塗膜）を設け、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を狭め、次いで上記塗膜を除去する微細パターンの形成方法を利用した技術において、発泡、ディフェクトの発生を防止し、塗布性にも優れ、かつ、良好なプロファイルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができる。本発明の被覆形成剤は、将来の大口径基板にも十分に対応可能な程度に極めて優れたレベリング性を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に被覆形成剤を用いたパターンの微細化において、発泡、ディフェクトを低減化し、レベリング性、塗布性に優れ、良好なプロファイルおよび現在の半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができる被覆形成剤、およびこれを用いた微細パターン形成方法を提供する。

【解決手段】 ホトレジストパターンを有する基板上に被覆され、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間隔を狭小せしめて微細パターンを形成するために使用される被覆形成剤であって、水溶性ポリマーと水溶性フッ素化合物（フルオロアルキルアルコール類、フルオロアルキルカルボン酸類など）を含有することを特徴とするパターン微細化用被覆形成剤、および該被覆形成剤を用いた微細パターンの形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-183541
受付番号	50200921598
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月25日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成14年 6月24日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
氏 名 東京応化工業株式会社